

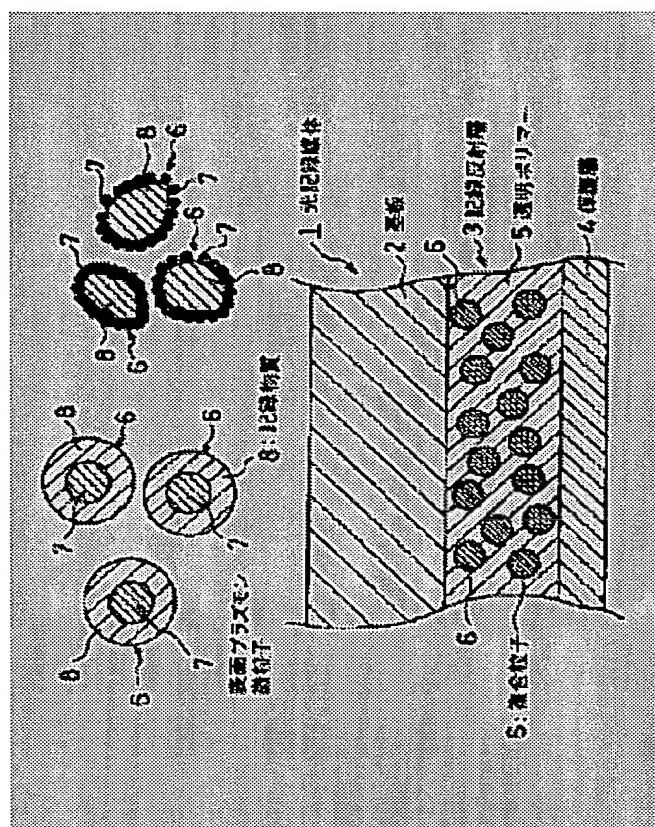
OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS WRITING FOR RECORDING AND READING

Patent number: JP4062090
Publication date: 1992-02-27
Inventor: MATSUTAME CHIKANOBU
Applicant: UBE IND LTD
Classification:
 - international: B41M5/26; G11B7/00; G11B7/24
 - european:
Application number: JP19900166457 19900625
Priority number(s):

Abstract of JP4062090

PURPOSE: To increase reflection factor and minimize thermal conduction and reflection losses by providing a record reflection layer consisting of surface plasmonic metal supermicroparticles and a recording substance.

CONSTITUTION: Surface plasmonic microparticles 7 are capable of high electric conductivity and enhancing a surface plasma due to a light with a wavelength near an electron plasma resonance point. In more positive terms, the particles are metal particles such as gold, silver, aluminum and copper. Further, the recommended particles are such as supermicroparticles having a grain size of 3000Angstrom or less, preferably 1000Angstrom or less. A recording substance 8 is such as an organic color and polymer which become transformed or fused by a laser beam. The ratio of a recording substance 8 in a record reflection layer and the surface plasmonic microparticles 7 should preferably be 1:0.1 to 10 (weight ratio). Data is written using a laser beam of the resonance wavelength range of the surface plasmonic microparticles and is read using a laser beam of a wavelength outside the resonance wavelength area, preferably of a wavelength out of the range.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報(A) 平4-62090

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月27日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/00
7/24Q 9195-5D
B 7215-5D
8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体並びにその記録書き込み及び読み取り方法

⑯ 特 願 平2-166457

⑰ 出 願 平2(1990)6月25日

⑱ 発 明 者 松 為 周 信 東京都港区赤坂1丁目12番32号 宇部興産株式会社東京本社内

⑲ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

⑳ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体並びにその記録
書き込み及び読み取り方法

2. 特許請求の範囲

(1) 表面プラズモン性の金属超微細粒子及び記録物質を含む記録反射層を備えることを特徴とする光記録媒体。

(2) 表面プラズモン性の金属超微細粒子、該金属超微細粒子の表面プラズモンを増強させる非線形光学物質及び記録物質を含む記録反射層を備えることを特徴とする光記録媒体。

(3) 表面プラズモン性の金属超微細粒子の共鳴波長領域の書き込み光を用いることを特徴とする請求項(1)の光記録媒体の記録書き込み方法。

(4) 表面プラズモン性の金属超微細粒子の共鳴波長領域外の波長領域の読み取り光を用いることを特徴とする請求項(1)の光記録媒体の記録読み取り方法。

(5) 表面プラズモン性の金属超微細粒子及び／又は非線形光学物質の共鳴波長領域の書き込み光を用いることを特徴とする請求項(2)の光記録媒体の記録書き込み方法。

(6) 表面プラズモン性の金属超微細粒子及び／又は非線形光学物質の共鳴波長領域外の波長領域の読み取り光を用いることを特徴とする請求項(2)の光記録媒体の記録読み取り方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光記録媒体並びにその記録書き込み及び読み取り方法に係り、特に記録感度及び記録、再生の安定性、信頼性に優れた光記録媒体並びにこのような光記録媒体の有効な記録書き込み方法及び記録読み取り方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、光記録媒体として、熱により変成又は融解する記録物質を含む記録層に、レーザビームを照射して記録物質の融解又は分解を生じさせ、永久的な穴又は変形したスポットを作って信号を記

録する方式のものがある。この記録物質としては、低融点でしかも高反射性の合金、熱分解性又は低融点の有機色素が知られている。一方、結晶-アモルファス転移などの、可逆的又は不可逆的な相変化を利用して、記録膜に信号を記録する方式のものもある。この場合においても、記録層にレーザ光を照射して温度を高めることが必要である。更に、他の方式のものとして、GdTbCoなどの磁性体に外部磁場の中でレーザ光を照射して温度を高め、磁化方向に反転させ、これによる光の回転角変化を信号として読み取る光磁気記録媒体がある。上記いずれの方式のものにおいても、記録層の温度を高めて信号を記録する点で共通しており、これらはサーマルモード記録方式と称されている。

ところで、サーマルモード記録方式では強いレーザ光により信号を書き込む。この際、高速書き込み、即ち、小さなレーザエネルギーで記録が行なえるように、高感度の記録物質が必要である。一方、再生においては読み取り用の弱いレーザ光を

であって、上記二つの相反する条件を満足する記録層を有し、記録感度及び記録、再生の安定性、信頼性に優れた光記録媒体並びにこのような光記録媒体の有効な記録書き込み方法及び読み取り方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

請求項(1)の光記録媒体は、表面プラズモン性の金属超微細粒子及び記録物質を含む記録反射層を備えることを特徴とする。

請求項(2)の光記録媒体は、表面プラズモン性の金属超微細粒子、該金属超微細粒子の表面プラズモンを増強させる非線形光学物質及び記録物質を含む記録反射層を備えることを特徴とする。

請求項(3)の光記録媒体の記録書き込み方法は、請求項(1)の光記録媒体の書き込みにあたり、表面プラズモン性の金属超微細粒子の共鳴波長領域の書き込み光を用いることを特徴とする。

請求項(4)の光記録媒体の記録読み取り方法は、請求項(1)の光記録媒体の読み取りにあたり、表面プラズモン性の金属超微細粒子の共鳴波

照射する。この際には、記録された信号が変化したり未記録部が書き込みされることのないよう、記録層が安定であることが要求される。通常の場合、記録レーザ光と再生レーザ光の強度を変えて上記の相反する条件を満足させるため、レーザ強度に対して十分大きなしきい値をもつ記録物質が必要となる。

また、記録物質の融解、分解などの変形、又は相変化など、信号が反射率の変化で記録される方式の光記録媒体並びにその記録書き込み及び読み取り方法においては、記録時に照射レーザ光エネルギーが有効に吸収されて変化を生じることが重要であり、一方、再生においては弱い読み取りレーザ光を有効に反射することが必要である。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、一般に、反射率の高い記録物質は伝熱損失及び反射損失が大きく、上記二つの相反する条件を満足する記録物質を見出すことは容易ではない。

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたもの

長領域外の波長領域の読み取り光を用いることを特徴とする。

請求項(5)の光記録媒体の記録書き込み方法は、請求項(2)の光記録媒体の書き込みにあたり、表面プラズモン性の金属超微細粒子及び／又は非線形光学物質の共鳴波長領域の書き込み光を用いることを特徴とする。

請求項(6)の光記録媒体の記録読み取り方法は、請求項(2)の光記録媒体の読み取りにあたり、表面プラズモン性の金属超微細粒子及び／又は非線形光学物質の共鳴波長領域外の波長領域の読み取り光を用いることを特徴とする。

以下に本発明を図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例に係る光記録媒体の模式的な断面図、第2図及び第3図は第1図に示す記録層中の表面プラズモン性の金属超微細粒子(以下「表面プラズモン性微粒子」と称する場合がある。)と記録物質との複合粒子の例を示す拡大断面図である。第4図は本発明の光記録媒体の

他の実施例を示す模式的な断面図である。

第1図に示す光記録媒体1は、透明基板2、記録反射層3及び保護層4が順次積層された構造であって、記録反射層3は透明ポリマー5をバインダーとして、表面プラズモン性微粒子と記録物質との複合粒子6が均一分散状態で含有されているものである。

この複合粒子6の形態には特に制限はなく、第2図に示す如く、表面プラズモン性微粒子7を核として、その表面を記録物質8の層で被覆したものであっても、第3図に示す如く、記録物質8の粒子を核として、これを表面プラズモン性微粒子7で被覆したものであっても良い。なお、第2図に示す如く複合粒子は、例えば金属微粒子を核として記録物質や非線形光学物質を析出させることによって、また、第3図に示す複合粒子は、例えば、記録物質粒子に金属微粒子を静電吸着させることによって製造される。

第4図に示す光記録媒体1Aは、透明基板2に表面プラズモン性微粒子7と記録物質8の微粒子

される。従って、表面プラズモン性微粒子は好ましくは粒径3000Å以下、より好ましくは1000Å以下の極超微細粒子であることが望ましい。このような超微細粒子は、例えば、レーザアブレーション、金属蒸気を含むガスの断熱膨張、金属とマトリックス物質のコスバクタや共蒸着などの方法により製造することができる。

一方、本発明において、記録物質としては、レーザ加熱により変成又は融解する有機色素、ポリマー等が挙げられる。具体的には、キノシアン色素、メロシアン色素、フタロシアン色素やナフタロシアン色素とその金属錯体、スクアリウム色素、ジチオール、ジアゾール、メルカプトナフトールなどの金属錯体、縮合芳香族キノン色素、トリフェニルメタン系色素、アミニウム、ジインモニウム系色素、アゾ分散染料、インドアニリン系金属錯体色素や顔料等を用いることができる。

本発明の光記録媒体においては、更に記録層中に、表面プラズモン性微粒子の表面プラズモンを

との共蒸着等の微細構造薄膜よりなる記録反射層3Aが形成され、その表面が保護層4で被覆されているものである。

なお、第1図～第4図に示す光記録媒体は、本発明の光記録媒体の一実施例であって、本発明の光記録媒体の構成は何ら図示のものに限定されるものではない。

本発明において、表面プラズモン性微粒子としては、高い導電性を有し、電子プラズマ共鳴点近傍の波長をもつ光により、表面プラズマが増強されるものであって、具体的には、金、銀、アルミニウム、銅などの金属の微粒子が挙げられる。これらの金属は高い反射率を有することが知られているが、共鳴点近傍の波長のレーザ光に対しては反射率が大きく低下し、吸光性が増大する。

なお、表面プラズモン性微粒子は、極超微細粒子であるほど、系内の表面プラズマ効果が増大し、また、記録物質と表面プラズマとの相互作用が増大し、吸収されたレーザエネルギーを有効に記録物質の変成又は融解に利用することが可能と

増強させる非線形光学物質を共存させることにより、その吸収係数をより一層増大させることができる。この場合、非線形光学物質としては、ポリジアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレンなどの共役系高分子及びその誘導体、シアニン色素、ベンジリデンアニリン、ボルフィリン、フタロシアン、ナフタロシアン、4-ジエチルアミノ-4'-ニトロスチルベン、ニトロアニリンなどの低分子非線形光学化合物又はその錯体、及びこれらの低分子非線形光学化合物誘導体をポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸エステルなどの側鎖に付加した非線形光学ポリマーなどを使用することができる。これらのうち、特に、ポリジアセチレン、シアニン色素、アミノニトロスチルベン、ニトロアニリン、これらの誘導体、これらを主鎖又は側鎖に含むポリマーが好適である。

なお、本発明において、記録反射層内の記録物質と表面プラズモン性微粒子との割合は、記録物質：表面プラズモン性微粒子＝1：0.1～10

(重量比)とするのが好ましい。即ち、表面プラズモン性微粒子が少な過ぎる場合には本発明によるレーザエネルギー効率の十分な改善効果が得られず、多過ぎると信号強度、 S/N 比が低下するので上記範囲に設定するのが好ましい。また、非線形光学物質を共存させる場合、その使用割合は、記録物質：非線形光学物質 = 1 : 0.05 ~ 20 (重量比)とするのが好ましい。

ところで、前述の如く、表面プラズモン性微粒子は高い反射率を有するが、共鳴点近傍の波長のレーザ光に対しては反射率が大きく低下し、吸光性が増大する。

従って、本発明において、記録物質及び表面プラズモン性微粒子を含む記録反射層を有する光記録媒体では、表面プラズモン性微粒子の共鳴波長領域のレーザ光で書き込みを行ない、該共鳴波長領域外の、好ましくは該領域から離れたレーザ光で読み取りを行なう。

また、記録物質、表面プラズモン性微粒子及び非線形光学物質を含む記録反射層を有する光記録

に形成する(例えば、第4図の光記録媒体はこの方法で作成される。)。

- ③ 別途作成した記録物質、表面プラズモン性微粒子及び必要に応じて非線形光学物質を含む記録反射フィルム或いは基板とは別のベースフィルムに上記①又は②の方法により形成した記録反射フィルムを、基板に張り合わせる。

なお、記録反射層の形成に際しては、予め、基板にガイド用のグループやウオブルなどの位置決め信号を作成しておくことができる。また、ROM信号や読出用の制御信号、セクタ番号などを予め作成しておくこともできる。

本発明の光記録媒体において、反射層を設ける記録反射層の透明基板とは反対側に、必要に応じて反射層又は反射防止層を形成しても良い。反射層を形成する場合には、例えば、金、銀、銅、アルミニウム又はこれらの合金などの、高反射率の金属を記録層背後に蒸着又はスパッタする。また、別途作成した反射層フィルムを張り合わせて

媒体では、表面プラズモン性微粒子及び／又は非線形光学物質の共鳴波長領域のレーザ光で書き込みを行ない、該共鳴波長領域外の、好ましくは該領域から離れた波長領域のレーザ光で読み取りを行なう。

このような書き込み、読み取り方法によれば、良好な記録、再生が行なえる。

以下に本発明の光記録媒体を製造する方法について説明する。

本発明の光記録媒体の記録反射層の作成方法としては、次の①～③等の方法を採用することができる。

- ① 記録物質、表面プラズモン性微粒子及び必要に応じて非線形光学物質をインク化し、ドープを基板に塗布硬化させる(例えば、第1図の光記録媒体はこの方法で作成される。)。
- ② 記録物質、表面プラズモン性微粒子及び必要に応じて非線形光学物質の微細構造薄膜を共蒸着又はコスバッタ等のPVD法で基板上

も良い。反射防止層を形成する場合には、カーボン黒粒子を混入したポリマーシートなどを張り合わせても良いし、また、反射防止塗料などを吹き付けても良い。

更に、レーザ光エネルギーの閉じ込め用反射層として記録層より低い屈折率を有する物質の層を蒸着又はスパッタにより基板と記録層との間に作成することもできる。

このような本発明の光記録媒体は光ディスク、光カード、光テープなど、任意の形態で使うことができる。

〔作用〕

表面プラズモン性微粒子は、一般に照射されるレーザ光の波長又はレーザ強度に対して、第5図及び第6図に示す反射率を有する。

即ち、第5図の如く、共鳴波長領域Aで反射率が低い、即ち、吸収率が高く、その他の領域Bでは反射率が高い、即ち、吸収率が低い。

共鳴波長は表面プラズモン性金属の種類、これと接する物質の誘電率、寸法、非線形化合物の共

存する場合にはその非線形定数などの組合せにより調節することができる。

従って、この共鳴波長領域Aのレーザ光を用いて書き込みを行なうことにより、後述の表面プラズモン性微粒子の表面プラズマによるレーザ光吸収効率の良好な向上効果が得られ、良好な記録を行なうことができる。一方、この共鳴波長領域Aの外の領域Bの波長のレーザ光を用いて読み取りを行なうことにより、レーザ光は表面プラズモン性微粒子により反射され記録物質に変化が生じることはない。従って安定に再生を行なうことができる。

また、レーザ光強度に対しては、レーザ強度の小さい領域Cで反射率が高く、レーザ強度の大きい領域Dで反射率が低い。従って、レーザ強度の高い書き込み光は有効に吸収されて記録が行なわれるのに対し、レーザ強度の低い読み取り光は有効に反射されて読み取り信号を与え、再生時に於いて記録物質に変化が生じることはない。

本発明における表面プラズモン性微粒子の作用

化
相互作用を最適化することによって吸収エネルギーは急激に増大し、記録物質Bの変成ないし融解をより一層促進させる。

再生の場合には、第7図(b)に示す如く、読み取り用レーザ光10Bの強度が、記録用レーザ光10Aの強度に比べて通常約十分の一と小さく、表面プラズモン効果(或いは、更に非線形光学物質による自己収束効果)は生じないため、記録物質Bは変化することなく安定に保存される。更に、読み取りレーザ光の波長を共鳴領域から離れた波長に設定することにより反射強度が増大し、しきい値はより一層改善される。

[実施例]

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1

ポリカーボネートのプレグループ基板に、アルミニウムとN,N-ジエチルニトロアニリン(2:1(重量比))を共蒸着して記録反射層を作成した。得られた光記録媒体に、4mW出力

効果について、第7図(a)、(b)を参照して、表面プラズモン性微粒子7を核として、これを記録物質8の層で被覆した複合粒子6の場合を例示して説明する。

記録層に入射した書き込み用レーザ光10Aは層内で吸収されて局所的な温度上昇をもたらすと共に、第7図(a)の如く、このレーザ光10Aの照射により、複合粒子6の表面プラズモン性微粒子7の表面には、強い表面電場(プラズモン)9が該表面に沿って形成される。この表面プラズモン9は、レーザ光の強度が高い場合、非線形的に増大する。特に、第5図に示すプラズマ電子の共鳴波長領域Aに書き込みレーザ光の波長を合わせることにより、急激な吸収効率の増大があり、高い表面プラズモン強度が得られる。

この表面プラズモンにより、表面プラズモン性微粒子7の表面温度は上昇し、結果的にこれを被覆する記録物質Bの変成ないし融解を促進させる。特に、非線形光学物質が共存する場合には、表面プラズモン性金属微粒子と非線形光学物質の

の記録用レーザ光(780nm)を用い、定線速度1.3m/s、500kHzで信号を書き込んだ。その後、0.5mWの再生用レーザ光(780nm)を用いて繰り返し再生を行なった結果、記録が安定に保持されることが確認された。

実施例2

20%インジウム-20%錫-銀合金の微粒子(平均粒径100nm)とジエチルアミノニトロスチルベン(2:1(重量比))をポリウレタンのバインダに練り込んで作成したインクを、ポリカーボネート基板にブレードコートして、記録反射層を形成し、実施例1と同様の条件で記録、再生テストを行なった。その結果、記録は安定に保持されていることが確認された。

実施例3

銀の超微細粒子(平均粒径30nm)、アルキル側鎖を有するナフタロシアニンの珪素錯体、インドレニン系シアニン色素(3:1:1(重量比))をポリカーボネートと熔融混練し、押し出

しによりシートを作成した。ポリカーボネートのプレグループ基板とこのシートを張り合わせて光ディスクを作成した。この光ディスクについて、実施例1と同様にして、記録、再生テストを行なったところ、記録は安定に保持されていることが確認された。

実施例4

側鎖としてパラニトロビフェニルアニリノーN-アルキルエーテルをつけたポリビニルアルコールに全微粒子(平均粒径10nm)とシアニン色素を分散し(3:1:1(重量比))、シートにしたものをポリカーボネートのプレグループ基板に張り合わせて光ディスクを作成した。この光ディスクについて、定線速度5.5m/s、6.3MHzとしたこと以外は実施例1と同様にして、記録、再生テストを行なった。その結果、記録は安定に保持されていることが確認された。

【発明の効果】

以上詳述した通り、請求項(1)によれば、高感度で、記録、再生の安定性、信頼性の高い光記

録媒体が提供される。

また、請求項(3)、(4)によれば、このような光記録媒体の記録、再生を極めて安定かつ効果的に実施することが可能とされる。

請求項(2)、(5)及び(6)によれば、より一層優れた効果が達成される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る光記録媒体の模式的な断面図、第2図及び第3図は第1図に示す光記録媒体の記録層中の表面プラズモン性の金属超微細粒子と記録物質との複合粒子の例を示す拡大断面図である。第4図は本発明の光記録媒体の他の実施例を示す模式的な断面図である。第5図はレーザ光波長と表面プラズモン性微粒子の反射率との関係を示すグラフ、第6図はレーザ光強度と表面プラズモン性微粒子の反射率との関係を示すグラフである。第7図は表面プラズモン性微粒子による作用効果を説明する模式図である。

1、1A…光記録媒体、

2…透明基板、

3、3A…記録反射層、

4…保護層、

5…透明ポリマー、

6…複合粒子、

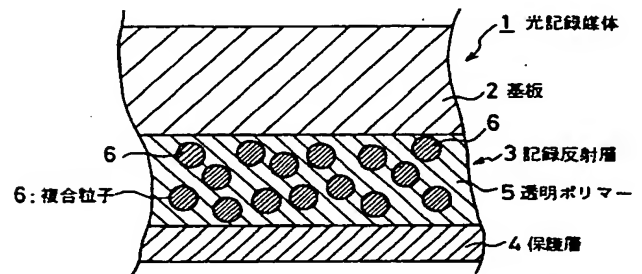
7…表面プラズモン性微粒子、

8…記録物質。

特許出願人 宇都興産株式会社

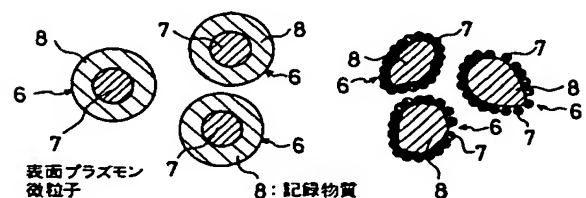
代理人 弁理士 重野 剛

第1図

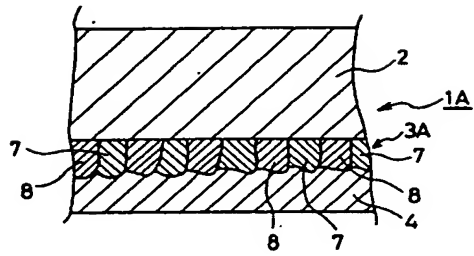


第2図

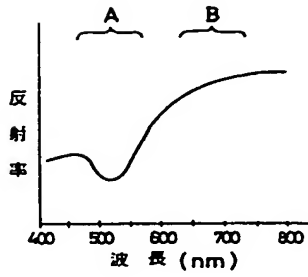
第3図



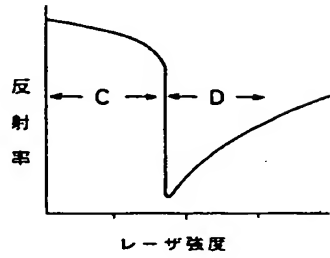
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

